

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-505737

(P2000-505737A)

(43) 公表日 平成12年5月16日 (2000.5.16)

(51) Int.Cl.⁷

B 2 9 C 67/00

識別記号

F I

B 2 9 C 67/00

テマコード* (参考)

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願平10-512723
(86) (22) 出願日 平成9年8月26日 (1997.8.26)
(85) 翻訳文提出日 平成11年3月4日 (1999.3.4)
(86) 国際出願番号 PCT/US 97/15041
(87) 国際公開番号 WO 98/09798
(87) 国際公開日 平成10年3月12日 (1998.3.12)
(31) 優先権主張番号 08/707, 693
(32) 優先日 平成8年9月4日 (1996.9.4)
(33) 優先権主張国 米国 (U.S.)
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP

(71) 出願人 ズイー コーポレーション
アメリカ合衆国, マサチューセッツ
02143, ソマービル, メドフォード ストリート 35 #213
(72) 発明者 ブレッド, ジェームス エフ.
アメリカ合衆国, マサチューセッツ
02172, ウォータータウン, テンプルトン
パークウェイ 73
(72) 発明者 アンダーソン, ティモシー
アメリカ合衆国, マサチューセッツ
02141, ケンブリッジ, ウェブスター アベニュー 155, アパートメント 3
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

(54) 【発明の名称】 三次元版材系およびその使用方法

(57) 【要約】

本発明は、三次元版材系およびオフィス環境において見本模型および少数の機能部品の両方を製造するための、迅速で、信頼性が高く、安全な、かつ安価な方法に対する要求を満足する方法に関する。本発明の方法は、三次元的物品の断面部分を構成すること、および個々の断面領域を層状にする様式で組み立てて最終製品を形成することを含む。インクジェットプリントヘッドを使用して水性溶媒を接着剤粒子混合物に射出して、その混合物の粒子をいっしょに、および前述の断面領域に接着させることによって、それらの個々の断面領域を組み立てる。

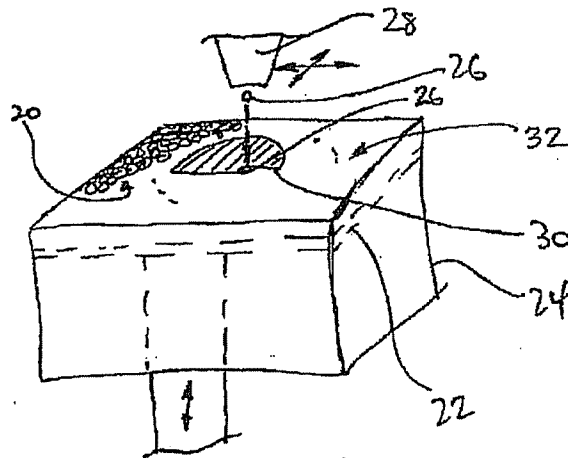


FIG. 2

【特許請求の範囲】

1. 多数の粒子の混合物の製品であって、

その粒子が、

接着剤、

充填材、

第1繊維状成分、および

前記接着剤を活性化して前記の多数の粒子からなる本質的に固体の物品を形成する溶媒、

からなり、

前記溶媒において、前記接着剤が実質的に可溶性であり、前記充填材および前記第1繊維状成分が実質的により遅い速度で溶解する製品。

2. 前記溶媒が非水性である、請求項1に記載の製品。

3. 前記非水性溶媒が、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトン、塩化メチレン、酢酸およびアセト酢酸エチルからなる群より選ばれる、請求項2に記載の製品。

4. 前記溶媒が水性である、請求項1に記載の製品。

5. 前記接着剤の溶液を形成するのに有効な量だけ前記溶媒が添加されている、請求項1に記載の製品。

6. 前記接着剤が水による活性化可能な、請求項5に記載の製品。

7. 前記接着剤が水溶性ポリマーである、請求項6に記載の方法。

8. 前記水溶性ポリマーが、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウムとマレイン酸とのコポリマー、および

ポリビニルピロリドンと酢酸ビニルとのコポリマーからなる群より選ばれる、請求項7に記載の製品。

9. 前記水溶性ポリマーが炭水化物である、請求項7に記載の製品。

10. 前記炭水化物が、アラビアゴム、ハリエンジュゴム、あらかじめゼラチン化された澱粉、酸改質された澱粉、加水分解された澱粉、カルボキシメチルセ

ルロースナトリウム、アルギン酸ナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、および加水分解された澱粉を含んでなる群より選ばれる、請求項9に記載の製品。

11. 前記接着剤が有機化合物である、請求項1に記載の製品。

12. 前記有機化合物が、糖、糖アルコール、有機酸および尿素からなる群より選ばれる、請求項11に記載の製品。

13. 前記糖が、スクロース、デキストロース、フルクトース、ラクトース、およびポリデキストロースからなる群より選ばれる、請求項12に記載の製品。

14. 前記糖アルコールが、ソルビトールおよびキシリトールからなる群より選ばれる、請求項12に記載の製品。

15. 前記有機酸が、クエン酸、琥珀酸およびポリアクリル酸からなる群より選ばれる、請求項12に記載の製品。

16. 前記接着剤が蛋白質である、請求項1に記載の製品。

17. 前記蛋白質が、ゼラチン、ウサギの皮のにかわおよび大豆蛋白質からなる群より選ばれる、請求項16に記載の製品。

18. 前記接着剤が無機化合物である、請求項1に記載の製品。

19. 前記無機化合物が、ケイ酸ナトリウム、プラスター、ベントナイトおよび塩からなる群より選ばれる、請求項18に記載の無機化合物。

20. 前記粒子の各々が前記接着剤と配合された前記充填材を含

んでなる、請求項1に記載の製品。

21. 前記粒子の各々が前記接着剤でコーティングされた前記充填材を含んでなる、請求項1に記載の製品。

22. 前記充填材が炭化水素である、請求項1に記載の製品。

23. 前記充填材がマルトデキストリンを含んでなる、請求項22に記載の製品。

24. 前記マルトデキストリンが10のデキストロース当量を有する、請求項23に記載の製品。

25. 前記第1繊維状成分が、高分子繊維、セラミック繊維、グラファイト繊維

維および繊維ガラスからなる群より選ばれる、請求項1に記載の製品。

26. 上記高分子繊維が、セルロースおよびセルロース誘導体、および置換されているかまたは置換されていない直鎖または枝分かれたアルキルまたはアルキレンからなる群より選ばれ、モノマーが8個までの炭素原子を含有している、請求項25に記載の製品。

27. 前記第1繊維状成分が約60 μm ～約200 μm の平均長さを有する、請求項1に記載の製品。

28. 前記充填材が第2繊維状成分をさらに含んでなる、請求項1に記載の製品。

29. 上記第2繊維状成分が、高分子繊維、セラミック繊維、グラファイト繊維および繊維ガラスからなる群より選ばれる、請求項28に記載の製品。

30. 上記高分子繊維が、セルロースおよびセルロース誘導体、および置換されているかまたは置換されていない直鎖または枝分かれたアルキルまたはアルキレンからなる群より選ばれ、モノマーが8個までの炭素原子を含有している、請求項29に記載の製品。

31. 前記第2繊維状成分が約30 μm ～約100 μm の平均長さを

有する、請求項28に記載の製品。

32. 前記溶媒が湿潤剤をさらに含んでなる、請求項1に記載の製品。

33. 前記湿潤剤が、多価アルコールおよび尿素からなる群より選ばれる、請求項32に記載の製品。

34. 前記多価アルコールが、グリセロール、エチレングリコール、およびプロピレングリコールからなる群より選ばれる、請求項33に記載の製品。

35. 前記溶媒が流量増加剤をさらに含んでなる、請求項1に記載の製品。

36. 前記流量増加剤が粘弾性的化学物質である、請求項35に記載の製品。

37. 前記粘弾性的化学物質が水溶性ポリマーである、請求項36に記載の製品。

38. 前記水溶性ポリマーが、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、およびポリアクリル酸ナトリウムからなる群より選ばれる

、請求項37に記載の製品。

39. 前記水溶性ポリマーが約30,000単位 of 分子量を有するポリビニルピロリドンである、請求項38に記載の製品。

40. 前記粘弾性的化学物質が、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ドデシルジメチルアンモニオプロパンスルホネート、エチレングリコールジアセテート、グリセロールトリアセテート、アセト酢酸エチル、および硫酸アルミニウムカリウムからなる群より選ばれる、請求項36に記載の製品。

41. 見える染料をさらに含んでなる、請求項1に記載の製品。

42. 前記の見える染料の濃度が上記溶媒の約0~0.1重量%で

ある、請求項41に記載の製品。

43. 前記の見える染料がナフトール染料の青~黒および直接染料の赤からなる群より選ばれる、請求項41に記載の製品。

44. 粒子の前記混合物が、

その混合物の全重量の約10~約50重量パーセントの量の接着剤、

その混合物の全重量の約0~約80重量パーセントの量の充填材、

その混合物の全重量の約0~約30重量パーセントの量の繊維、

を含み、そして

前記溶媒が、その溶媒の全容量に対して約0~20容量パーセントの量の湿潤剤

、およびその溶媒の全容量に対して約0~10容量パーセントの量の流量増加剤、

およびその溶媒の全容量に対して約0~0.1容量パーセントの量の染料を含んで

なる、請求項1に記載の製品。

45. 粒子の前記混合物が、

その混合物の全重量の約30重量パーセントの量の接着剤、

その混合物の全重量の60重量パーセントからの量の充填材、

その混合物の全重量の約10重量パーセントの量の繊維、

を含み、そして

前記溶媒が、その溶媒の全容量に対して約5容量パーセントの量の湿潤剤、お

およびその溶媒の全容量に対して約2容量パーセントの量の流量増加剤、およびその溶媒の全容量に対して約0~0.1容量パーセントの量の染料を含んでなる、請求項44に記載の製品。

46. 前記充填材が上記全混合物の約10重量パーセントの量の第2繊維状成分をさらに含んでなる、請求項45に記載の製品。

47. 活性化された材料における歪みを減じる印刷助剤をさらに含んでなる、請求項1に記載の製品。

48. 上記印刷助剤が水に僅かしか溶解性ではない液体である、

請求項47に記載の製品。

49. 上記印刷助剤が、レシチン、約2000の分子量を有するポリプロピレングリコールおよびシトロネロールからなる群より選ばれる、請求項48に記載の製品。

50. 前記充填材がポリマーである、請求項1に記載の製品。

51. 前記ポリマーが、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウムとマレイン酸とのコポリマー、およびポリビニルピロリドンと酢酸ビニルとのコポリマーからなる群より選ばれる、請求項50に記載の製品。

52. 前記ポリマーが炭水化物である、請求項51に記載の製品。

53. 前記炭水化物が、アラビアゴム、ハリエンジュゴム、あらかじめゼラチン化された澱粉、酸改質された澱粉、加水分解された澱粉、カルボキシメチルセルロースナトリウム、アルギン酸ナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、および加水分解された澱粉を含んでなる群より選ばれる、請求項52に記載の製品。

54. 前記充填材が有機化合物である、請求項1に記載の製品。

55. 前記有機化合物が、糖、糖アルコール、有機酸および尿素からなる群より選ばれる、請求項54に記載の製品。

56. 前記糖が、スクロース、デキストロース、フルクトース、ラクトース、およびポリデキストロースからなる群より選ばれる、請求項55に記載の製品。

５７．前記糖アルコールが、ソルビトールおよびキシリトールからなる群より選ばれる、請求項５５に記載の製品。

５８．前記有機酸が、クエン酸、琥珀酸およびポリアクリル酸からなる群より選ばれる、請求項５５に記載の製品。

５９．前記充填材が蛋白質である、請求項１に記載の製品。

６０．前記蛋白質が、ゼラチン、ウサギの皮のにかわおよび大豆蛋白質からなる群より選ばれる、請求項５９に記載の製品。

６１．前記充填材が無機化合物である、請求項１に記載の製品。

６２．前記無機化合物が、ケイ酸ナトリウム、プラスター、ベントナイトおよび塩からなる群より選ばれる、請求項６１に記載の製品。

６３．多数の粒子の混合物の製品であって、

その粒子が、

接着剤、

充填材、

前記接着剤を活性化して前記の多数の粒子からなる本質的に固体の物品を形成する流体、

からなり、

前記流体において、前記接着剤が実質的に可溶性であり、前記充填材が実質的に不溶性である製品。

６４．前記流体が溶媒を含んでなる、請求項６３に記載の製品。

６５．多数の粒子の混合物を含んでなる製品であって、

その粒子が、

充填材、および

第１繊維状成分

からなり、

前記の充填材の粒子が接着剤のコーティングをさらに含み、

前記混合物が溶媒によって活性化された際に粘着性となって本質的に固体の物品を形成し、

前記溶媒において、前記の接着剤のコーティングが実質的に可溶性であり、前記充填材および前記第1繊維状成分が実質的に不溶性

である製品。

66. 各々が活性化可能な接着剤を有する粒子の第1フィルムの第1部分に、その第1部分内の粒子がいっしょに接着して、本質的に固体の単一の物品を形成する程度に前記接着剤を活性化するのに十分な量だけ、前記接着剤を活性化する流体を適用すること、

上記第1フィルム上に上記粒子の第2フィルムを形成すること、および

前記粒子の前記第2フィルムの第1部分に、前記第2フィルムの前記第1部分内の粒子がお互いに、および前記第1層の前記第1部分の少なくとも一部に接着して、前記第1フィルムの前記第1部分および前記第2フィルムの前記第1部分から本質的に固体の単一の物品を形成する程度に前記接着剤を活性化するのに十分な量だけ、前記流体を適用すること、

を含む物品の形成方法。

67. 上記第1フィルムの第1部分に隣接するその第1フィルムの第2部分、および上記第2フィルムの第1部分に隣接するその第2フィルムの第2部分を、それらの第2部分が非接着性のままで留まる程度に前記流体が無いままに留めることを含み、それらの第1および第2フィルムの第2部分を規定している粒子を除去することをさらに含む、請求項66に記載の方法。

68. 各々が活性化可能な接着剤を有する粒子の後続フィルムの第1部分に、後続フィルムの第1部分内の粒子がいっしょに、および下にあるフィルムの少なくとも一部に接着して、本質的に固体の単一の物品を形成する程度に前記接着剤を活性化するのに十分な量だけ、前記接着剤を活性化する流体を適用すること、および

前記の後続フィルムの各々の第2部分をそれらの後続フィルムの各々の第1部分に隣接させて、それらの第2部分が非接着性のまま

で留まる程度に前記流体が無いままに留め、さらに、それらの後続フィルムの第

2部分を規定している粒子を除去すること、
をさらに含む、請求項67に記載の方法。

69. 前記フィルムが層である、請求項68に記載の方法。

70. 本質的に固体の充填材および接着剤からなる、平均直径が約10~300 μ mの多数の隣接粒子を提供すること、

前記の多数の粒子に、その中では前記充填材が不溶性であり、本質的に不活性な状態から前記接着剤を活性化する流体を、前記の多数の粒子をいっしょに接着して本質的に固体の単一の物品を規定するのに十分な量だけ適用すること、
を含む方法。

71. 本質的に固体の充填材、溶媒に可溶性であり、それにより本質的に不活性な状態から前記充填材に対して接着性の状態に活性化が可能な接着剤、およびそれらの多数の粒子をいっしょに接着して本質的に固体の単一の物品を規定するのに十分な量だけ添加された、その中ではその接着剤が可溶性で、かつ活性化が可能であって、その中ではその充填材が実質的に不溶性である溶媒からなる、平均直径が約10~300 μ mの多数の粒子の混合物の製品である物品。

72. 前記製品が前記混合物の製品の多数の層を含み、各々の層がほぼ同じ厚みを有する、請求項71に記載の物品。

73. 実質的に固体であり、前記溶媒に実質的に不溶性である第1繊維状成分をさらに含んでなる、請求項71に記載の物品。

74. 前記第1繊維状成分が前記層厚未満の長さを有する、請求項73に記載の物品。

75. 前記第1繊維状成分未満の長さを有するさらなる繊維状成分をさらに含んでなる、請求項74に記載の物品。

【発明の詳細な説明】**三次元版材系およびその使用方法****背景****発明の分野**

本発明は、一般に迅速な雛形作成技法に、より詳細には粘着性の微粒子の混合物を使用する三次元刷材と三次元印刷方法に関する。

関連する分野

迅速な雛形作成の分野は、コンピューターで作られた設計データから直接に、雛型物品および少量の機能部品、並びに金属鑄造用の構造的なセラミックおよびセラミックのシェル型の製造を必要としている。

迅速な雛形作成のための2つの周知の方法は、選択的レーザー焼結過程および液体バインダー三次元印刷過程を含む。それらの技法は、それらが両方とも三次元的な物品を造るのに積層技法を使用するという点で類似している。両方法とも

、望ましい物品の連続した薄い断面を形成する。個々の断面は、粒状材料の床の平坦な表面上で粒状材料の粒をいっしょに接着することによって形成される。各々の層は先に形成された層に接着されて、各々の層の粒がいっしょに接着されるのと同時に望ましい三次元的な物品を形成する。そのレーザー焼結と液体バインダー技法は、それらがコンピューターで作られた設計データから直接に部品を作成して、複雑な幾何学的形状を有する部品を製造することができるので好都合である。そのうえ、三次元印刷は、アイテムの複雑さによっては、数週間から数カ月までかかることがある雛型部品の従来の機械加工または従来の「硬

質」もしくは「軟質」のツーリング技法による鑄造部品もしくは成形品の製造よりも迅速かつ安価であるはずである。

三次元印刷は、インベストメント鑄造法のためのセラミック鑄型を作るのに使用されており、それにより、十分に機能的な金属部品を作っている。三次元印刷のさらなる使用が熟考されている。

例えば、三次元印刷は、それが視覚化、デモンストレーションおよび機械的な雛形作成に使用されるデザイン関連分野で有用であることがある。それはまた、

成形過程のための原型を作るのに有用であることもある。三次元印刷技法は、例えば、手順を実行する前に、予想される結果が模擬実験される医学および歯科学の分野でさらに有用であることがある。迅速な雛形作成技術から利益を得ることができる他のビジネスは、建築事務所並びにデザインの視覚化が有用な他のものを含む。

選択的レーザー焼結方法は、米国特許第4,863,568号に記載されている（参考文献として本明細書にに取り入れられる）。その選択的レーザー焼結方法は、DTM Corporationによって市場に出された。選択的レーザー焼結方法は、粉末の薄層を平坦な表面に広げることを必要とする。その粉末は、当該技術においてカウンター回転機構（以降「カウンターローラー」と称す）として知られている、選択的レーザー焼結方法のために開発された工具を使用して広げられる。カウンターローラーを使用することで、前の層を乱すことなく、材料の薄層を均等に広げることが可能となる。粉末の層がその表面に広げられた後に、レーザーを使用して、あらかじめ決められた二次元パターンでレーザーエネルギーがその粉末に注がれる。そのレーザーは、そのエネルギーによって照射された領域において粉末をいっしょに焼結または融着させる。その粉末は、プラスチック、金属、ポリマー、セラミックまたは複合材料であってもよい。粉末

の連続層はカウンターローラーを使用して前の層の上に広げられ、続いてレーザーによって焼結または融着される。その過程は本質的に熱的であり、その粉末をいっしょに焼結させ、そして前の層に焼結させ、最終的な物品を形成させるのに十分な量のエネルギーのレーザーによる照射を必要としている。

上記選択的レーザー焼結方法は、レーザーの高い費用および使用される設備の複雑さのために高価である。さらに、一度に、1台のレーザーしか使用することができず、それを遅く、労働集約的方法としている。さらに、用途によっては、毒性材料が選択的レーザー焼結方法に使用されることがあり、特別な取り扱いまたは処理施設が必要とされる。例えば、典型的な選択的レーザー焼結機は、窒素供給および毒性ガスを人間である作業員から離して換気するための手段を具備している。

米国特許第5, 204, 055号（参考文献として本明細書に取り入れられる）には、粉末材料の層に液体またはコロイド状のバインダー材料を射出するためのインクジェット印刷ヘッドの使用を必要とする初期の三次元印刷技法が記載されている。三次元インクジェット印刷技法（以降「液体バインダー方法」と称す）は、カウンターローラーを使用して粉末物質の層を表面に適用することを必要とする。その粉末物質がその表面に適用された後に、インクジェットプリントヘッドが液体バインダーを粉末の層に射出する。そのバインダーは粉末材料における隙間に浸潤し、硬化してその粉末材料を接着し、固められた層とする。その硬化したバインダーはまた、その前の層に各層を接着する。第1断面部分が形成された後に、その前の工程が繰り返され、その最終的な物品が形成されるまで連続した断面部分を造る。任意に、そのバインダーは、蒸発して、その硬化したバインダーを後に残すキャリアに浮遊していてもよい。その粉末材

料は、セラミック、金属、プラスチックまたは複合材料であってもよく、繊維を含んでいてもよい。その液体バインダー材料は有機または無機であってもよい。使用される典型的な有機バインダー材料は高分子樹脂、またはポリカルボシラザンのようなセラミックの先駆物質である。そのバインダーが最終的な物品に組み入れられる場合には無機バインダーが使用され、このような用途にはシリカが概して使用される。

レーザーではなくインクジェットプリントヘッドを使用する1つの利点は、その粉末にバインダーを射出するのに使用される多数の噴霧ノズルを単一の印刷ヘッドに並べて配列することができるということである。選択的レーザー焼結機では、その粉末にエネルギーを照射する、ただ1台のレーザーだけが従来から使用されている。数個の噴霧ノズルの組み合わせは、より広い領域を一度に印刷できるようにすることによって、レーザー焼結と比べて液体バインダー印刷の速度を上げる。さらに、その液体バインダー印刷設備は、レーザーの高い費用並びに関連するビーム偏向光学素子および制御装置の高い費用のために、レーザー設備よりもはるかに安価である。

しかしながら、上記液体バインダー印刷技法は、バインダー材料で詰まるよう

になる噴霧ノズルに関連する重大な信頼性の問題を有する。多量の浮遊物質を有するバインダーが使用される際に目詰まりが起こる。目詰まりによる問題は、その噴霧ノズルを掃除するために、その構造の頻繁な中断を必要とする。その目詰まりの問題は、部品を構成し、その設備を維持するのに必要とされる時間および労力を増加させる。ゆえに、その液体バインダー印刷技法は選択的レーザー焼結方法を超える速度および費用における進歩を提供するけれども、その構成速度を下げ、労力および設備の保守費用を増加させる信頼性の問題を抱えている。この問題は多数の噴霧ノズルに

よって提供される増加した印刷能力の潜在的速度の利点の妨げとなる。

上述の不都合に加えて、選択的レーザー焼結および液体バインダー技法の両方で使用される粉末、特に金属粉末は、オフィス環境における使用について、それらを望ましくなくする安全問題を提起する。これらの安全問題は、例えば毒性材料の皮膚接触または吸入を防ぐための特別な衣服および処理施設を必要とすることがある。さらに、毒性材料の廃棄処分のための規則に準じて、より多くの費用を背負い込むことになることがある。これらの理由のために、これらの技法は、典型的なオフィス環境、例えば建築事務所、または医師の事務所において、それらが使用されるようにはならない。

望ましいのは、オフィス環境において安全で容易に見本模型および少量の機能部品を生産するための信頼性の高い安価な三次元印刷方法である。

本発明の1つの目的は、見本模型および少量の機能部品を二次加工する非常に信頼性の高い方法を提供することである。

本発明のもう1つの目的は、非毒性であり、オフィス環境において使用するのに十分安全な材料系を提供することである。

本発明のもう1つの目的は、見本模型および少量の機能部品を二次加工する非常に速い方法を提供することである。

本発明のもう1つの目的は、見本模型および少数の機能部品を二次加工する非常に安価な方法を提供することである。

発明の要約

本発明は、オフィス環境において見本模型および少数の機能部品の両方を製造するための、迅速で、信頼性が高く、安全で、そして安価な方法に対する要求を満足させる材料系および方法に関する。

本発明の特徴を有する物品は、接着剤と充填材との粒子、溶媒を含有している流体によって活性化された接着剤、および任意にその流体および接着剤の加工性を改質するか、またはその完成品の機械的性質を高めるさまざまな加工助剤または添加剤の混合物の層で作られる。粒子の混合物は、繊維の粒子、およびさまざまな加工助剤を任意に含んでもよい。流体はその混合物の中の接着剤を活性化して、粒子をいっしょに、そして前に形成された隣接する層に接着させる。その接着剤は、その繊維および充填材と共に直接混ぜ込まれるのが好ましい。任意に、その接着剤は、その繊維もしくは充填材のいずれか、または両方の粒子をコーティングしていてもよい。

そのような物品を製造するための本発明の方法は、下向きに割り送ることができる平坦な表面に上述の混合物の層を適用することを含む。物品の断面部分は、活性化流体を粒子の混合物の層にあらかじめ決められた二次元パターンに射出することによって規定される。その流体は、その混合物の中の接着剤を活性化し、上記粒子をいっしょに接着させて、本質的に固体の層とする。その物品の第1断面部分が形成された後に、その可動表面を望ましい層厚に対応する量だけ下向きに割り送ることができる。粒子の混合物の連続層は、同じ手法で前の層に適用される。粒子材料の混合物の各々の連続層の適用に続いて、例えば、インクジェットプリントヘッドを使用して、その流体が適用される。必要とされる数の断面部分が造られ、その物品の形成を完了するまで、粒子材料の混合物の層を付着させて、その流体を層に射出する工程を繰り返す。その物品の形成が完了した後、それは活性化されていない粒子材料の床に浸透したままで概して残っており、その物品が完全に乾くまで残ることができる。その物品のデリケートな特徴は、乾燥の間、活性化されていない

粒子材料によって維持されたままで概して残っている。その完成品は活性化され

ていない粒子材料の床からすくわれるのが好ましく、その完成品に密着しているあらゆる過剰の未活性化粒子材料をブローされた空気または真空を使用して取り除くのが好ましい。さらに、より迅速な乾燥のために、その完成品をオープンに移してもよい。

掃除後、任意の後処理工程は、熱処理、樹脂またはワックス浸透、塗布および研磨を含む。掃除は、上記物品から過剰の粉末に掃除機をかけることによって、その物品をブローすることによって、そしてブラシ掛けをして隙間に残されたあらゆる粉を取り除くことによって実行され、余分な粉末が取り除かれる。熱処理および浸透は、その完成品の強度および耐久性を増加させる。浸透は間隙率を低下させ、その物品を耐水性にし、よりサンダー仕上をしやすくすることができる。その物品の塗装により、より審美的に心地よい外観を供給することができ、また最終的な物品の強度および耐水性に寄与することもできる。サンダー仕上は表面平滑性を改良し、例えば、その表面を貫通している繊維によって引き起こされる、あらゆる表面不整を減じる。部品を接着もしくは締め付けをするか、またはその後の成形作業のためのパターンとして使用することができる。

本発明の材料系および方法は、選択的レーザー焼結および液体バインダー方法に比較して信頼性高く、迅速に、安全で、かつ安価に比較的複雑な形状を二次加工することができる利点を提供する。本発明において使用される材料が目詰まりによる問題を引き起こさないのも、先行技術の方法、特に、多量の浮遊物質がバインダー中に含有される先行技術の方法よりも信頼性が高い。本発明のより高い信頼性は、結果として、先行技術の方法と比較して短い構成時間となる。その設備および使用される材料の両方が安価であり、本発明

の材料および方法に関連する高い信頼性は費用をよりいっそう削減するので、本発明は先行技術の方法よりも経済的である。さらに、本発明において使用される材料は非毒性であるので、本発明の方法は典型的なオフィス環境で安全に行うことができる。

本発明のこれらおよび他の特徴および利点は、以下の説明および添付されている請求の範囲と関連して、より良好に理解されるようになるであろう。

図面の簡単な説明

図面において、

図1は、流体が射出される前に、物品が構成されるべき可動表面上に下向きに付着された本発明の粒子材料の混合物の第1層を図式的に例示しており、

図2は、活性化流体をあらかじめ決められたパターンで図1の粒子材料の層の一部に射出するインクジェットノズルを図式的に例示しており、

図3は、その容器中で、同封されている図2に例示されている一連の工程から作られた、ゆるい、活性化されていない粒子にまだ埋没している最終的な物品の図を図式的に例示しており、

図4は、図3からの最終的な物品の図を図式的に例示している。

詳細な説明

本発明は、接着剤、充填材、および繊維状成分の粒子と、その接着剤の不均一な硬化および結果として生ずる三次元的に印刷された部品の歪みによる縁反りを減じるための印刷助剤との混合物を含んでなる三次元印刷材料系、並びにその粉末中の接着剤を活性化し、湿潤剤、流量増加剤(flowrate enhancer)、および好ましくは

染料を含有することができる溶媒を含んでなる活性化流体に関する。本発明の流体は、その粒子混合物中の接着剤を活性化し、その材料を接着剤でいっしょに接着して本質的に固体の物品を形成する。本発明は、このような材料系の使用方法に、および本発明の方法によって作られた物品に関する。

今ここで図1を参照すると、本発明の材料系を使用する印刷方法の略図的な表示が示されている。その方法によれば、粒子材料20の層またはフィルムが、容器24の下向きに動くことができる表面22に適用される。粒子材料の層またはフィルムは、あらゆる手法で形成することができ、好ましくはカウンターローラーを使用して適用される。その表面に適用される粒子材料は接着剤および充填材を含んでなる。本明細書中で使用されているように、「接着剤」とは、活性化溶媒による活性化の前には別々であった、混合物の部分の間の材料の混合物において基本的な接着結合を形成する成分を規定することになっており、「充填材」と

は、活性化流体の適用の前に固体であって、接着剤よりも実質的に流体で溶解性が低く、その最終的な物品に構造を付与する成分を規定することになっている。

本発明の好ましい態様によれば、上記粒子混合物は、構造的な補強を上記の最終的な物品に提供するために添加される強化用繊維、または強化繊維状成分を含んでなる。本明細書中で使用されているように、「繊維」または「繊維状成分」は、活性化流体の適用の前には固体であって、好ましくは（必ずしもそうでなくてもよい）その流体には不溶性であり、その最終的な物品の強度を高めるために添加される成分を規定することになっている。その強化用繊維の長さは粒子混合物の層厚にほぼ等しい長さに制限される。その強化用繊維の長さは概して約60～約200 μm の長さであり、全混合物の20重量パーセント以下の量だけ含まれている。

本発明の特に好ましい態様によれば、上記の最終的な物品に寸法安定性を提供し、並びにその物品の強度を僅かに高めるために、安定化繊維を上記充填材に添加することができる。その粒子混合物における過剰の安定化繊維によって引き起こされる摩擦が増大するに従って、カウンターローラーで粒子混合物を塗布するのが益々困難になり、充填密度が低くなる。ゆえに、その安定化繊維の量および長さの両方を制限して、その混合物の充填密度を高め、結果としてより大きい強度の完成部品とする。好ましくは、その安定化繊維は強化用繊維の半分未満の長さで、その全混合物の30重量パーセント以下の量に制限される。最適値は、例えば、カウンターローラーを使用する定常実験で決定することができる。

もう1つの特に好ましい態様によれば、上記粒子混合物に印刷助剤としてはたらくレシチンなどの化合物を添加して、印刷における歪みを防ぐことができる。その印刷助剤は、印刷された物品を歪める液体が印刷ヘッドから分配されている間、その混合物の微粒子が空中に浮揚するのを防ぐ。

表 1

| 成分 | 好ましい化合物 | 許容可能組成範囲 (W/W) | 好ましい組成 (W/W) | 粒径範囲 (μ m) |
|-------|--|-------------------|-----------------|--------------------|
| 粒子混合物 | | | | |
| 接着剤 | スクロース | 10～50% | 30% | 10 |
| 強化用繊維 | セルロース | 0～20% | 10% | 100 |
| 充填材 | マルトデキストリン (maltodextrin) (デキストリン 当量=10) | 0～80% | 48.5% | < 300 |
| 安定化繊維 | セルロース | 0～30% | 10% | 60 |
| 印刷助剤 | レシチン | 0～3% | 1.5% | N/A |
| 流体 | | | | |
| 溶媒 | 水 | 70～100% | 92.98% | N/A |
| 湿潤剤 | グリセロール | 0～20% | 5% | N/A |
| 流量増加剤 | エチレン グリコール ジアセテート | 0～10% | 2% | N/A |
| 染料 | ナフトール染料 青～黒 | 0～0.1% | 0.02% | N/A |

図2は、活性化流体26を上記粒子混合物の層またはフィルム20の部分30に二次元パターンに射出するインクジェットノズル28の略図的な表示である。その方法によれば、その流体26は、あらゆる便利な機構、例えば計算機援用設計（以降「CAD」と称す）システムからのデータを受け取る専用ソフトウェアによって駆動されるドロップオンデマンド(Drop-on-Demand)（以降「DOD」と称す）プリントヘッドを使用し、当該技術において既知の方法を使用して、あらかじめ決められたあらゆる二次元パターン（図では説

明のためだけに円形となっている）に粒子材料の層またはフィルムに射出される

。その粒子混合物の第1部分30は流体によって活性化され、その活性化された粒子がいっしょに接着して、その最終的な物品の断面部分になる本質的に固体の円形の層を形成する。本明細書中で使用されているように、「活性化」とは、本質的に不活性から接着剤への状態における変化を規定することになっている。その流体がその粒子混合物と最初に接触すると、それは直ちに毛管作用によって衝撃点から（顕微鏡的スケールで）外に向かって流れ、その接着剤を最初の数秒以内に溶解する。活性化流体の典型的な小滴は約100pLの容量を有し、いったん粒子混合物と接触すると、約100 μ mに広がる。その溶媒が接着剤を溶解するに従って、その流体の粘度が劇的に増加し、初期の衝撃点からの流体のさらなる移動を阻止する。数分以内に、接着剤がその中に溶解されている流体が、溶解性がより低く、僅かに多孔質の粒子に浸潤し、その充填材と繊維との間に接着結合を形成する。その活性化流体は、その流体の小滴の質量の数倍の量の粒子混合物と一緒に接着することができる。その流体の揮発分が蒸発するに従って、その接着結合は硬化し、その充填材と、任意に、繊維粒子とを接合して、その完成品の断面部分となる剛構造とする。

上記流体に曝されなかったあらゆる活性化されていない粒子混合物32は、その可動表面上に、ゆるくて、易流動性のまま留まっている。好ましくは、その最終的な物品の形成が完全になるまで、その活性化されていない粒子混合物は適所に残される。その活性化されていない、ゆるい粒子混合物を適所に残すことにより、その物品が加工の間支持され、張出し、アンダーカット、および空洞のような特徴（図解されてはいないけれども、従来からあるもの）を支持構造物を使用することなく規定することを可能にする。その最終的

な物品の第1断面部分の形成後、その可動表面が下向きに割り送られる。

例えば、カウンターロール掛け機構を使用して、上記粒子混合物の第2のフィルムまたは層を次に第1のものの上に適用し、剛直な第1断面部分、およびそれを取り囲んでいるあらゆるゆるい粒子混合物の両方を覆う。上述の手法に従って流体の第2の適用を行い、接着剤を溶解し、前の断面部分の一部、充填材、および、任意に、第2層の繊維の間に接着結合を形成し、硬化して、その最終的な物

品の剛直な第1断面部分に付加される剛直な第2断面部分を形成する。その可動表面を再び下向きに割り送る。

最終的な物品が完成するまで、接着剤を含む粒子混合物の層を適用し、活性化流体を適用し、そして可動表面を下向きに割り送るという前の工程が繰り返される。図3は、最終的な円筒状の物品が完全に形成された後の、その略図的な表示である。その方法の最後には、最終的な物品38の頂面34だけが、その容器において目に見える。その最終的な物品は、好ましくは活性化されていない粒子材料の床36に完全に埋没している。あるいは、当業者は、一連のこのような層を連続的に付着させ、平滑化し、そして印刷することによって、不動プラットフォームから上向きに層として物品を構成する方法を知っているだろう。

図4は、上記の最終的な円筒状の物品38の略図的な表示である。活性化されていない粒子材料は好ましくはブローされた空気または真空によって除去される。最終的な物品38から活性化されていない粒子材料を除去した後に、掃除、安定化材料による浸潤、塗装などなどを含む後加工処理を行ってもよい。

本発明の方法は、約 $250\mu\text{m}$ の程度の特徴を製造することができる。本発明の方法によって達成される精度は、約 $\pm 250\mu\text{m}$ の範囲

にある。その最終的な物品の収縮は約1%であり、その構成の中に容易に要因となって、精度を上げることができる。

接着剤

上記接着剤は、活性化流体における高い溶解性、低い溶液粘度、低い吸湿性、および高い接着力という特徴のために選ばれる化合物である。その接着剤は、その活性化流体中に迅速かつ完全に取り入れられることが確実となるように、上記溶媒中で非常に可溶性であるべきである。低い溶液粘度は、活性化流体にいったん溶解されると、その溶液がその粉末の床における部位に迅速に移動して、その強化用材料をいっしょに接着結合することを確実にするのが好ましい。利用可能な表面積を増加させ、その溶媒における溶解を高めるためには、その接着剤が、上記充填材との混合の前に、および/またはその充填材粒子をコーティングする前に、望ましくない物品特性である「ケーキング」を引き起こすほどには細かく

ならないで、できるだけ細かく粉砕されているのが好ましい。典型的な接着剤粒子の粒度は約10~20 μm である。その接着剤の低い吸湿性は「ケーキング」を引き起こす、空気からの過剰の水分の吸収を避け、活性化されていない粉末がその部品の外面に誤って接着し、結果として表面規定不良となる。

他の化合物を使用することもできるけれども、本発明の接着剤には水溶性化合物が好ましい。本発明の接着剤としての使用に好適な化合物は、以下の非限定的な一覧から選ぶことができる。水溶性ポリマー、炭水化物、糖、糖アルコール、蛋白質、およびいくつかの無機化合物。溶液中では小さな分子ほどより迅速に拡散するので、低分子量の水溶性ポリマーがより迅速に溶解する。好適な水溶性ポリマーは、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナ

トリウムとマレイン酸とのコポリマー、ポリビニルピロリドンと酢酸ビニルとのコポリマーを含んでおり、炭水化物は、アラビアゴム、ハリエンジュ (locust bean) ゴム、あらかじめゼラチン化された澱粉、酸改質された澱粉、加水分解された澱粉、カルボキシメチルセルロースナトリウム、アルギン酸ナトリウムおよびヒドロキシプロピルセルロースを含んでいる。好適な糖および糖アルコールは、スクロース、デキストロース、フルクトース、ラクトース、ポリデキストロース、ソルビトールおよびキシリトールを含んでいる。クエン酸、琥珀酸、ポリアクリル酸、ゼラチン、ウサギの皮のにかわ、大豆蛋白質および尿素を含む有機酸および蛋白質を含んでいる有機化合物を使用することもできる。無機化合物は、ブラスタース、ペントナイト、ケイ酸ナトリウムおよび塩を含んでいる。

充填材

本発明の充填材は、活性化流体における不溶性の特性、または活性化流体における極度に低い溶解性、迅速な湿潤性、低い吸湿性、および高い接着強度のために選ばれる化合物である。その充填材は、その硬化した組成物に機械的な構造を提供する。溶解性の乏しい充填材材料が好ましいけれども、不溶性の充填材材料を使用することができる。それらの充填材粒子は、その活性化流体が適用された後に接着剤が乾くか、または硬化すると、いっしょに接着結合されるようになる

。好ましくは、その充填材は、約200 μm の実用的な最大値から下がり約20 μm の実用的な最小値までの範囲に及ぶ粒径分布を含んでいる。大きい粒径は、それを通して流体が迅速に移動することができる大きな孔を上記粉末に形成することによって、その最終的な物品の品質を改良し、より均質な材料の製造を可能にするらしい。小さな粒径ほど物品強度を補強するようにはたらく。

本発明の充填材としての使用に好適な化合物は、上述の溶解度、

吸湿性、接着強度および溶液粘度の基準が満たされるならば、上記接着剤が選択されるのと同じ一般的な群から選ぶことができる。好ましい充填材は、マルトデキストリンなどの澱粉を含む。当業者は、溶剤の選択が、どの充填材を使用することができるかを決定するということを知っているであろう。

強化用繊維

本発明の強化用繊維は上記接着剤を活性化する流体において不溶性であるか、またはその接着剤よりも実質的に遅く溶解するか、のいずれかであるのが好ましい。その強化用繊維は、上記粉末を塗布できないほどに困難にすることなく、その最終的な物品の機械的な補強および寸法制御を高めるのに選ばれる堅い材料である。その強化用繊維の湿潤性を促進するために、選ばれた繊維は、その溶剤に対する高い親和力を有する。その好ましい態様は、その層厚にほぼ等しい繊維の長さを有し、それが、もっとも大きな程度の機械的な補強を提供する。より長い繊維を使用すると、その表面仕上に悪影響を及ぼし、どんな長さでもあまりに多量の繊維も使用すると、その粉末を塗布するのが益々困難になるであろう。本発明を補強するのに好適な繊維状材料は、高分子繊維、セラミック繊維、グラファイト繊維および繊維ガラスを含んでいるけれども、これらに限定されるものではない。その高分子繊維は、セルロースおよびセルロース誘導体、または置換されているかもしくは置換されていない直鎖もしくは枝分かれたアルキルまたはアルキレンであってもよく、モノマーは8個までの炭素原子を含有している。特に有用な繊維状材料は、セルロース繊維、炭化ケイ素繊維、グラファイト繊維、アルミノケイ酸塩繊維、ポリプロピレン繊維、および繊維ガラスを含んでいるけれども、これらに限定されるものではない。

表 1 に示されているように、上記強化用繊維および上記安定化繊維

は両方ともセルロースであるのが好ましい。それを本発明に関連する使用に特に好適にするセルロースのいくつかの有用な性質は、低毒性、生物分解能、低い費用および幅広くさまざまな長さのものが利用できることである。

上記接着剤、充填材および繊維を選ぶ際に考慮すべき事柄は、その最終的な物品の望ましい性質による。その完成品の最終的な強度は主にその混合物の粒子の間で接触する接着剤の品質、およびその接着剤が硬化した後にもその材料に存続している空の孔の大きさに依存し、これらの要因は両方とも、その粒子材料の粒径と共に変化する。一般に、粒子材料の粒の平均の大きさは、その層厚以下であるのが好ましい。粒径の分布は、その粒子材料の充填密度を増加させ、次に物品強度および寸法制御を両方とも高める。

印刷助剤

表 1 に示されているように、典型的な粒子混合物における印刷助剤としてレシチンが使用されている。レシチンは水には僅かにしか溶解しない液体である。上記粉末に少量を加えることによって、そのレシチンは印刷前に粉末の粒の間に軽い接着を提供し、それにより、埃の形成を抑える。印刷後、そのレシチンは、それが溶解するまでの短い時間にわたって不溶性の粒をいっしょに接着し続ける。この効果はその粉末中で接着剤が溶解し、再配置されるのに必要な短時間の間、印刷された層における歪みを減少させる傾向がある。レシチンの親水性銘柄は好ましい。幅広くさまざまな他の液体化合物が同じ目的のためにはたらく。約2000の分子量を有するポリプロピレングリコール（PPG）とシトロネロールは2つの例である。

活性化流体

本発明の流体は、上述のように、上記混合物の様々な粒子成分に

必要な溶解度の度合いに適合するように選ばれる。その流体は、その中で上記接着剤が活性で、望ましくは可溶性である溶剤を含み、加工助剤、例えば湿潤剤、流量増加剤、および望ましくは染料などを含んでいてもよい。理想的な溶媒は、

その中で接着剤が非常に可溶性であり、上記充填材および繊維が実質的に溶解性が低いものである。その溶媒は、水性であるのが好ましいけれども、水性または非水性であってもよい。好適な溶媒は、以下の非限定的な一覧から選ぶことができる。水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトン、塩化メチレン、酢酸、およびアセト酢酸エチル。

湿潤剤

印刷された材料からの溶媒の蒸発を遅らせ、プリントヘッド射出システムの乾燥または目詰まりを防ぐために、本発明の混合物の中に湿潤剤を含ませることができる。水は好ましい接着剤のための可塑剤である。したがって、その接着剤の中に水を保持することによって、その湿潤剤は物品強度を増加させる。その溶媒が水性である際には、グリセロールは好ましい湿潤剤である。エチレングリコールおよびプロピレングリコールを含む（これらに限定されるものではない）他の多価アルコールもまた蒸発を遅らせるのが当該技術において既知である。

流量増加剤

いくらかの湿潤剤特性を有するけれども、主に上記流体の流体力学的特性または湿潤特性を変更して、上記プリントヘッドによって射出される流体の容量を最大にするのに役立つ流量増加剤を含ませることができる。流量増加は、その流体の流量を増加させ、より厚い層が印刷されるのを可能にし、こうして、その最終的な物品が、より迅速に構成されるのを可能にする粘弾性的な現象であると考え

られている。その流体とジェットの間との摩擦を減少させることによるか、またはその流体の粘度を下げることによるかのいずれかによって、その流体の流量を増加させる好ましい化合物は、エチレングリコールジアセテートおよび硫酸アルミニウムカリウムを含んでいる。その流量増加剤としての使用に好適な他の化合物は、以下の非限定的な一覧から選ぶことができる。イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ドデシルジメチルアンモニオプロパンスルホネート、グリセロールトリアセテート、アセト酢酸エチル、並びに約30,000の分子量を有するポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、およびポリアクリル酸

ナトリウムを含む水溶性ポリマー。イオン性ポリマー、例えばポリアクリル酸ナトリウムについては、流量の増加はpHに従って変化する。

染料

本発明の流体は、その物品を構成している間に作業者が視覚的に認識しやすくするための染料を含んでなるのが好ましい。その染料は、活性化された粉末と活性化されていない粉末との間にコントラストを提供し、その物品を構成している間に作業者が印刷された層を監視するのを可能にする。その染料は、ナフトール染料の青～黒および直接染料の赤から選ぶことができるけれども、これらに限定されるものではない。その流体と混和性の多数の他の染料が当業者に知られているだろう。

本発明の材料および方法は、先行技術の三次元印刷方法を超えるいくつかの利点を示す。本発明において使用される材料は非毒性かつ安価である。上記接着剤は上記粒子混合物に直接添加されるので、それは、プリントヘッドを通して接着剤、特に多量の浮遊物質を含んでいる接着剤を噴霧することを排除する。代わりに、本発明の

方法は好ましくは水性溶媒を噴霧することを必要とし、これにより、粉末の層にバインダーを噴霧することを必要とする先行技術の方法に伴う目詰まりの問題が克服される。

本発明の方法において使用される設備は、信頼性が高く、安価で、そして保守しやすく、それをオフィス環境における使用に理想的なものとする。

本発明において使用される材料は、上記液体バインダー方法よりもインクジェット技術とはるかに互換性がある。従って、設備保守があまり必要ではなく、その設備の信頼性は高い。ゆえに、本発明の方法は、従来技術方法よりも短い構成時間および少ない労力を必要とする。

当業者は、本明細書中に挙げられているすべてのパラメーターは典型的なものであり、実際のパラメーターは本発明の方法および材料が使用される特定の用途に依存するということを容易に理解するであろう。ゆえに、前述の態様は例のためにのみ示されており、添付されている請求の範囲およびそれと同等なものの範

図内で、特に記載されているものとは別の方法で実施することもできる。

【図1】

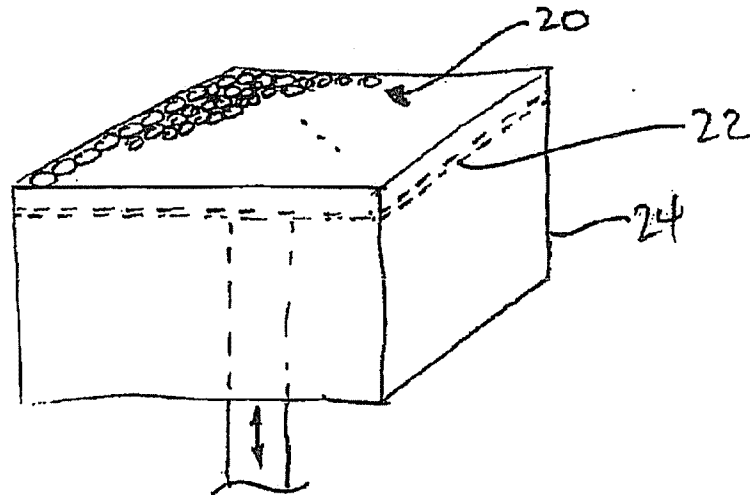


FIG. 1

【図2】

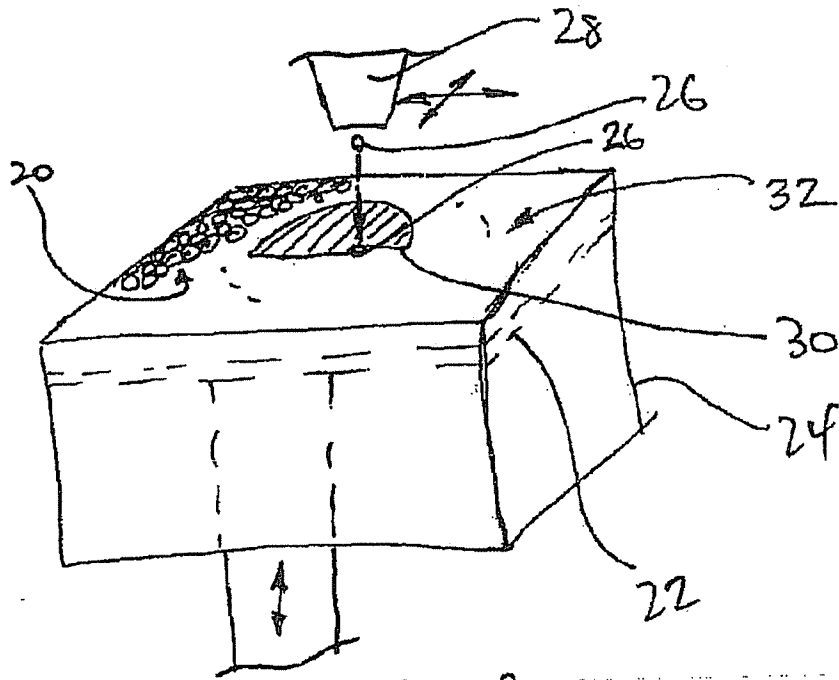


FIG. 2

【図3】

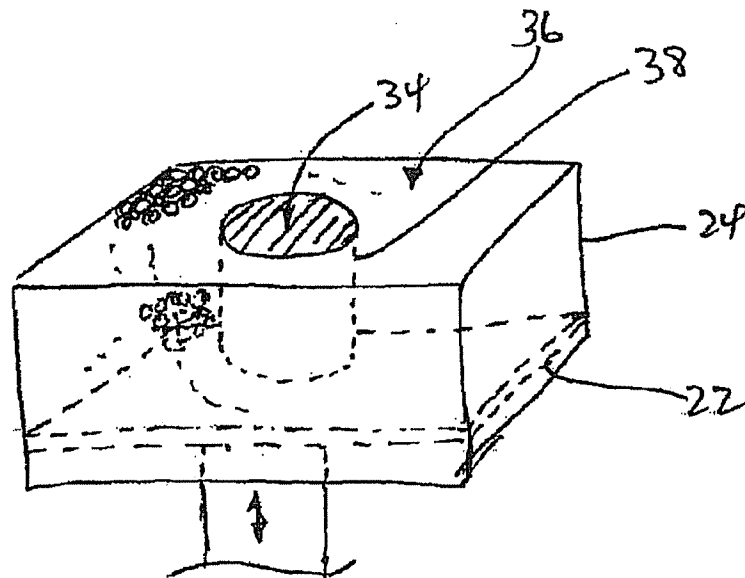


FIG. 3

【図4】

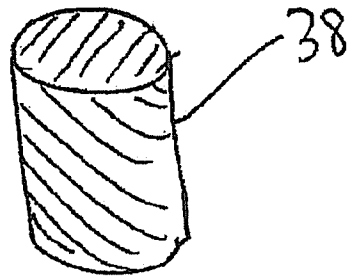


FIG. 4

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1998年9月28日(1998. 9. 28)

【補正内容】

1) 明細書

① 国際出願明細書(明細書翻訳文第5頁第12行～第16行「望ましいのは、…を提供することである。」)

望ましいのは、オフィス環境において安全で容易に見本模型および少量の機能部品を生産するための信頼性の高い安価な三次元印刷方法である。

Gimaの米国特許第5,387,380号は、三次元印刷技法を開示している。

Gimaの米国特許第5,490,962号は、計算機援用設計を使用して、生体活性薬剤の制御された放出および体内移植および細胞増殖のための衣料用装置を製造するための固体の無い形での技法を開示している。

Gimaの米国特許第5,518,680号は、計算機援用設計を使用して、体内移植および細胞増殖のための衣料用装置をポリマーおよび／またはポリマー／無機物・複合材料から製造するための固体の無い形での技法を開示している。

DTMの国際公開第 W0-A-95/30503号は、選択的レーザー焼結方法のためのバインダー組成物を開示している。

本発明の1つの目的は、見本模型および少量の機能部品を二次加工する非常に信頼性の高い方法を提供することである。

2) 請求の範囲(請求の範囲翻訳文第21頁～第29頁)

請求の範囲

1. 多数の粒子の混合物の製品であって、

その粒子が、

接着剤、および

充填材、

からなり、

粒子の前記混合物が、第1繊維状成分と、前記接着剤を活性化して前記の多数の粒子からなる本質的に固体の物品を形成する流体を含み、

前記流体において、前記接着剤が実質的に可溶性であり、前記充填材が溶解性に乏しい製品。

2. 前記混合物が第2繊維状成分をさらに含んでなる、請求項1に記載の製品
。

3. 前記第1繊維状成分が約60 μ m～約200 μ mの平均長さを有する、請求項1または2に記載の製品。

4. 前記第2繊維状成分が約30 μ m～約100 μ mの平均長さを有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の製品。

5. 前記第1繊維状成分および第2繊維状成分が、高分子繊維、セラミック繊維、グラファイト繊維および繊維ガラスからなる群より選ばれる、請求項1～4のいずれか1項に記載の製品。

6. 前記第1繊維状成分および第2繊維状成分が、セルロースおよびセルロース誘導体、および置換されているかまたは置換されていない直鎖または枝分かれたアルキルまたはアルキレンからなる群より選ばれ、モノマーが8個までの炭素原子を含有している、請

求項1～5のいずれか1項に記載の製品。

7. 前記充填材が炭化水素である、請求項1～6のいずれか1項に記載の製品
。

8. 前記充填材がマルトデキストリンである、請求項1～7のいずれか1項に記載の製品。

9. 前記充填材が10のデキストロース当量を有するマルトデキストリンである、請求項1～8のいずれか1項に記載の製品。

10. 前記充填材がポリマーである、請求項1～6のいずれか1項に記載の製品。

11. 前記充填材が、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウムとマレイン酸とのコポリマー、およびポリビニルピロリドンと酢酸ビニルとのコポリマーからなる群より選ばれるポリマーである、請求項10に記載の製品。

12. 前記充填材が、アラビアゴム、ハリエンジュゴム、あらかじめゼラチン化された澱粉、酸改質された澱粉、加水分解された澱粉、カルボキシメチルセルロースナトリウム、アルギン酸ナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、および加水分解された澱粉を含んでなる群より選ばれる炭水化物である、請求項7に記載の製品。

13. 前記充填材が有機化合物である、請求項1～6のいずれか1項に記載の製品。

14. 前記充填材が、糖、糖アルコール、有機酸および尿素からなる群より選ばれる有機化合物である、請求項13に記載の製品。

15. 前記充填材が蛋白質である、請求項1～6のいずれか1項に記載の製品。

16. 前記充填材が、ゼラチン、ウサギの皮のにかわおよび大豆

蛋白質からなる群より選ばれる蛋白質である、請求項15に記載の製品。

17. 前記充填材が無機化合物である、請求項1～16のいずれか1項に記載の製品。

18. 前記充填材が、ケイ酸ナトリウム、プラスター、ベントナイトおよび塩からなる群より選ばれる無機化合物である、請求項17に記載の製品。

19. 前記接着剤が水溶性ポリマーである、請求項1～18のいずれか1項に記載の製品。

20. 前記接着剤が、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウムとマレイン酸とのコポリマー、およびポリビニルピロリドンと酢酸ビニルとのコポリマーからなる群より選ばれる水溶性ポリマーである、請求項1～19のいずれか1項に記載の製品。

21. 前記接着剤が炭水化物である水溶性ポリマーである、請求項1～18のいずれか1項に記載の製品。

22. 前記接着剤が、アラビアゴム、ハリエンジュゴム、あらかじめゼラチン化された澱粉、酸改質された澱粉、加水分解された澱粉、カルボキシメチルセル

ロースナトリウム、アルギン酸ナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、および加水分解された澱粉を含んでなる群より選ばれる炭水化物である、請求項1～18のいずれか1項に記載の製品。

23. 前記接着剤が有機化合物である、請求項1～18のいずれか1項に記載の製品。

24. 前記接着剤が、糖、糖アルコール、有機酸および尿素からなる群より選ばれる有機化合物である、請求項1～18のいずれか

1項に記載の製品。

25. 前記接着剤が蛋白質である、請求項1～18のいずれか1項に記載の製品。

26. 前記接着剤が、ゼラチン、ウサギの皮のにかわおよび大豆蛋白質からなる群より選ばれる蛋白質である、請求項1～18のいずれか1項に記載の製品。

27. 前記接着剤が無機化合物である、請求項1～18のいずれか1項に記載の製品。

28. 前記接着剤が、ケイ酸ナトリウム、プラスター、ベントナイトおよび塩からなる群より選ばれる無機化合物である、請求項1～18のいずれか1項に記載の無機化合物。

29. 前記流体が前記接着剤の溶液を形成するのに十分な量だけ添加されている、請求項1～28のいずれか1項に記載の製品。

30. 前記流体が湿潤剤をさらに含んでなる、請求項1～29のいずれか1項に記載の製品。

31. 前記流体が、多価アルコールおよび尿素からなる群より選ばれる湿潤剤をさらに含んでなる、請求項1～30のいずれか1項に記載の製品。

32. 前記流体が流量増加剤をさらに含んでなる、請求項1～31のいずれか1項に記載の製品。

33. 活性化された材料における歪みを減じる印刷助剤をさらに含んでなる、請求項1～32のいずれか1項に記載の製品。

34. 前記流体が非水性流体である、請求項1～33のいずれか1項に記載の

製品。

35. 前記流体が、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトン、塩化メチレン、酢酸およびアセト酢酸エチルからなる群より選ばれる非水性流体である、請求項1～

34のいずれか1項に記載の製品。

36. 前記流体が水性流体である、請求項1～33のいずれか1項に記載の製品。

37. 前記の多数の粒子の前記混合物が、
その混合物の全重量の約10～約50重量パーセントの量の接着剤、
その混合物の全重量の約0～約80重量パーセントの量の充填材、
その混合物の全重量の約0～約30重量パーセントの量の繊維、
を含み、そして

前記流体が、その流体の全容量に対して約0～20容量パーセントの量の前記湿潤剤、その流体の全容量に対して約0～10容量パーセントの量の流量増加剤、およびその流体の全容量に対して約0～0.1容量パーセントの量の染料を含んでなる、請求項1～36のいずれか1項に記載の製品。

38. 前記の多数の粒子の前記混合物が、
その混合物の全重量の約30重量パーセントの量の接着剤、
その混合物の全重量の60重量パーセントからの量の充填材、
その混合物の全重量の約10重量パーセントの量の繊維、
を含み、そして

前記流体が、その流体の全容量に対して約5容量パーセントの量の前記湿潤剤、その流体の全容量に対して約2容量パーセントの量の流量増加剤、およびその流体の全容量に対して約0～0.1容量パーセントからの量の染料を含んでなる、請求項1～37のいずれか1項に記載の製品。

39. 前記粒子が前記接着剤と配合された前記充填材を含んでなる、請求項1～38のいずれか1項に記載の製品。

40. 前記粒子の各々が前記接着剤でコーティングされた前記充填材を含み、

前記流体によって活性化されると前記混合物が粘着性

となる、請求項1～39のいずれか1項に記載の製品。

41. 前記混合物がその全混合物の約10重量パーセントの量の第2繊維状成分をさらに含んでなる、請求項1～40のいずれか1項に記載の製品。

42. 接着剤、および

充填材の多数の粒子の混合物の製品であって、

前記接着剤を活性化して前記の多数の粒子からなる本質的に固体の物品を形成する水性流体を特徴とし、

前記水性流体において、前記接着剤が実質的に可溶性であり、前記充填材が溶解性に乏しい製品。

43. 前記混合物が第1繊維状成分をさらに含んでなる、請求項1～42のいずれか1項に記載の製品。

44. 前記混合物が第2繊維状成分をさらに含んでなる、請求項1～43のいずれか1項に記載の製品。

45. 前記第1繊維状成分が約60 μ m～約200 μ mの平均長さを有する、請求項1～44のいずれか1項に記載の製品。

46. 前記第2繊維状成分が約30 μ m～約100 μ mの平均長さを有する、請求項1～45のいずれか1項に記載の製品。

47. 前記第1繊維状成分および前期第2繊維状成分が、高分子繊維、セラミック繊維、グラファイト繊維および繊維ガラスからなる群より選ばれる、請求項1～46のいずれか1項に記載の製品。

48. 前記第1繊維状成分および前期第2繊維状成分が、セルロースおよびセルロース誘導体、および置換されているかまたは置換されていない直鎖または枝分かれしたアルキルまたはアルキレンからなる群より選ばれ、モノマーが8個までの炭素原子を含有している、請求項1～47のいずれか1項に記載の製品。

49. 前記充填材が炭化水素である、請求項1～48のいずれか

1項に記載の製品。

50. 前記充填材が10のデキストロス当量を有するマルトデキストリンである、請求項1～49のいずれか1項に記載の製品。

51. 前記充填材がポリマーである、請求項42～48のいずれか1項に記載の製品。

52. 前記充填材が、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウムとマレイン酸とのコポリマー、およびポリビニルピロリドンと酢酸ビニルとのコポリマーからなる群より選ばれるポリマーである、請求項42～49のいずれか1項に記載の製品。

53. 前記ポリマーが、アラビアゴム、ハリエンジュゴム、あらかじめゼラチン化された澱粉、酸改質された澱粉、加水分解された澱粉、カルボキシメチルセルロースナトリウム、アルギン酸ナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、および加水分解された澱粉を含んでなる群より選ばれる炭水化物である、請求項7に記載の製品。

54. 前記充填材が有機化合物である、請求項42～48のいずれか1項に記載の製品。

55. 前記充填材が、糖、糖アルコール、有機酸および尿素からなる群より選ばれる有機化合物である、請求項54に記載の製品。

56. 前記充填材が蛋白質である、請求項42～48のいずれか1項に記載の製品。

57. 前記充填材が、ゼラチン、ウサギの皮のにかわおよび大豆蛋白質からなる群より選ばれる蛋白質である、請求項56に記載の製品。

58. 前記充填材が無機化合物である、請求項42～48のい

れか1項に記載の製品。

59. 前記充填材が、ケイ酸ナトリウム、プラスター、ベントナイトおよび塩からなる群より選ばれる無機化合物である、請求項58に記載の製品。

60. 前記接着剤が水溶性ポリマーである、請求項1～59のいずれか1項に記載の製品。

6.1. 前記充填材が、アラビアゴム、ハリエンジュゴム、あらかじめゼラチン化された澱粉、酸改質された澱粉、加水分解された澱粉、カルボキシメチルセルロースナトリウム、アルギン酸ナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、および加水分解された澱粉を含んでなる群より選ばれる炭水化物である水溶性ポリマーである、請求項4.2～5.9のいずれか1項に記載の製品。

6.2. 前記接着剤が有機化合物である、請求項4.2～5.9のいずれか1項に記載の製品。

6.3. 前記接着剤が、糖、糖アルコール、有機酸および尿素からなる群より選ばれる有機化合物である、請求項4.2～5.9のいずれか1項に記載の製品。

6.4. 前記接着剤が蛋白質である、請求項4.2～5.9のいずれか1項に記載の製品。

6.5. 前記接着剤が、ゼラチン、ウサギの皮のにかわおよび大豆蛋白質からなる群より選ばれる蛋白質である、請求項4.2～5.9のいずれか1項に記載の製品

6.6. 前記接着剤が無機化合物である、請求項4.2～5.9のいずれか1項に記載の製品。

6.7. 前記接着剤が、ケイ酸ナトリウム、プラスター、ペントナイトおよび塩からなる群より選ばれる無機化合物である、請求項4.2～5.9のいずれか1項に記載の製品。

6.8. 前記流体が湿潤剤をさらに含んでなる、請求項1～6.7のいずれか1項に記載の製品。

6.9. 前記流体が流量増加剤をさらに含んでなる、請求項1～6.8のいずれか1項に記載の製品。

7.0. 活性化された材料における歪みを減じる印刷助剤をさらに含んでなる、請求項1～6.9のいずれか1項に記載の製品。

7.1. 前記粒子が前記接着剤と配合された前記充填材を含んでなる、請求項1～7.0のいずれか1項に記載の製品。

7.2. 前記粒子の各々が前記接着剤でコーティングされた前記充填材を含み、

前記流体によって活性化されると前記混合物が粘着性となる、請求項1～71のいずれか1項に記載の製品。

73. 各々が活性化可能な接着剤を有する粒子の第1層の第1部分に、その第1部分内の粒子がいっしょに接着して、本質的に固体の単一の物品を形成する程度に前記接着剤を活性化するのに十分な量だけ、前記接着剤を活性化する流体を適用すること、

上記第1層上に上記粒子の第2層を形成すること、および

前記粒子の前記第2層の第1部分に、前記第2層の前記第1部分内の粒子がお互いに、および前記第1層の前記第1部分の少なくとも一部に接着して、前記第1層の前記第1部分および前記第2層の前記第1部分から本質的に固体の単一の物品を形成する程度に前記接着剤を活性化するのに十分な量だけ、前記流体を適用すること、を含む物品の形成方法であって、

上記接着剤に加えて、前記粒子の少なくとも一部が前記流体における溶解性に乏しい方法。

74. 上記第1層の第1部分に隣接するその第1層の第2部分、および上記第2層の第1部分に隣接するその第2層の第2部分を、それらの第2部分が非接着性のままで留まる程度に前記流体が無い

ままに留めることを含み、それらの第1および第2層の第2部分を規定している粒子を除去することをさらに含む、請求項73に記載の方法。

75. 各々が活性化可能な接着剤を有する粒子の後続層の第1部分に、後続層の第1部分内の粒子がいっしょに、および下にある層の少なくとも一部に接着して、本質的に固体の単一の物品を形成する程度に前記接着剤を活性化するのに十分な量だけ、前記接着剤を活性化する流体を適用すること、および

前記後続層の各々の第1部分に隣接する後続層の各々の第2部分を、それらの第2部分が非接着性のままで留まる程度に前記流体が無いままに留め、さらに、それらの後続層の第2部分を規定している粒子を除去すること、をさらに含む、請求項74に記載の方法。

76. 前記溶解性に乏しい粒子の前記部分が本質的に固体の充填材を含んでな

る、請求項1～75のいずれか1項に記載の方法。

77. 前記充填材が第1繊維状成分を含んでなる、請求項1～76のいずれか1項に記載の方法。

78. 前記溶解性に乏しい粒子の前記部分が第2繊維状成分を含んでなる、請求項1～77のいずれか1項に記載の方法。

79. 前記第1繊維状成分が約60 μ m～約200 μ mの平均長さを有する、請求項1～78のいずれか1項に記載の方法。

80. 前記第2繊維状成分が約30 μ m～約100 μ mの平均長さを有する、請求項1～79のいずれか1項に記載の方法。

81. 粒子の前記第1層中の前記粒子が約10～300 μ mの平均直径を有する、請求項1～80のいずれか1項に記載の方法。

82. 前記流体が水性流体である、請求項1～82のいずれか1項に記載の方法。

【手続補正書】

【提出日】1999年6月10日（1999. 6. 10）

【補正内容】

(1) (4) 明細書第2頁第14行において「米国特許第4, 863, 568号」とあるを、『米国特許第4, 863, 538号』に補正します。

(2) 請求の範囲を別紙の通り補正します。

請求の範囲

1. 接着剤、および

充填材、

からなる多数の粒子の混合物の製品であって、

多数の粒子の前記混合物が、第1繊維状成分と、前記接着剤を活性化して前記の多数の粒子からなる本質的に固体の物品を形成する流体とをさらに含み、

前記流体において、前記接着剤が実質的に可溶性であり、前記充填材が溶解性に乏しい製品。

2. 前記混合物が第2繊維状成分をさらに含んでなる、請求項1に記載の製品。
3. 前記第1繊維状成分が $60\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の平均長さを有する、請求項1または2に記載の製品。
4. 前記第2繊維状成分が $30\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の平均長さを有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の製品。
5. 前記充填材が炭化水素である、請求項1～4のいずれか1項に記載の製品。
6. 前記接着剤が水溶性ポリマーである、請求項1～5のいずれか1項に記載の製品。
7. 前記流体が非水性流体である、請求項1～6のいずれか1項に記載の製品。
8. 前記流体が水性流体である、請求項1～6のいずれか1項に記載の製品。
9. 前記粒子が前記接着剤と配合された前記充填材を含んでなる、請求項1～8のいずれか1項に記載の製品。
10. 前記粒子の各々が前記接着剤でコーティングされた前記充填材を含み、前記流体によって活性化されると前記混合物が粘着性となる、請求項1～9のいずれか1項に記載の製品。
11. 接着剤、および
充填材からなる多数の粒子の混合物の製品であって、
水性流体が前記接着剤を活性化して、前記の多数の粒子からなる本質的に固体
の物品を形成すること、
前記水性流体において、前記接着剤が実質的に可溶性であり、前記充填材が溶解性に乏しいことを特徴とする製品。
12. 前記混合物が第1繊維状成分を含んでなる、請求項11に記載の製品。
13. 前記混合物が第2繊維状成分を含んでなる、請求項12に記載の製品。
14. 前記第1繊維状成分が $60\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の平均長さを有する、請求項12または13に記載の製品。

15．前記第2繊維状成分が $30\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の平均長さを有する、請求項13または14に記載の製品。

16．前記粒子が前記接着剤と配合された前記充填材を含んでなる、請求項11～15のいずれか1項に記載の製品。

17．前記粒子の各々が前記接着剤でコーティングされた前記充填材を含み、前記流体によって活性化されると前記混合物が粘着性となる、請求項11～15のいずれか1項に記載の製品。

18．各々が活性化可能な接着剤を有する粒子の第1層の第1部分に、その第1部分内の粒子がいっしょに接着して、本質的に固体の単一の物品を形成する程度に前記接着剤を活性化するのに十分な量だけ、前記接着剤を活性化する流体を適用すること、

上記第1層上に上記粒子の第2層を形成すること、および

前記粒子の前記第2層の第1部分に、前記第2層の前記第1部分内の粒子がお互いに、および前記第1層の前記第1部分の少なくとも一部に接着して、前記第1層の前記第1部分および前記第2層の前記第1部分から本質的に固体の単一の物品を形成する程度に前記接着剤を活性化するのに十分な量だけ、前記流体を適用すること、を含む物品の形成方法であって、

前記流体において、前記粒子の少なくとも一部が溶解性に乏しい方法。

19．上記第1層の第1部分に隣接するその第1層の第2部分、および上記第2層の第1部分に隣接するその第2層の第2部分を、それらの第2部分が非接着性のままで留まる程度に前記流体が無いままに留めることを含み、それらの第1および第2層の第2部分を規定している粒子を除去することをさらに含む、請求

項18に記載の方法。

20．前記溶解性に乏しい粒子の前記部分が本質的に固体の充填材を含んでなる、請求項18または19に記載の方法。

21．前記充填材が第1繊維状成分を含んでなる、請求項18～20のいずれか1項に記載の方法。

22．前記溶解性に乏しい粒子の前記部分が第2繊維状成分を含んでなる、請

求項 18～21 のいずれか 1 項に記載の方法。

23. 前記第 1 繊維状成分が $60\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の平均長さを有する、請求項 18～22 のいずれか 1 項に記載の方法。

24. 前記第 2 繊維状成分が $30\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の平均長さを有する、請求項 18～23 のいずれか 1 項に記載の方法。

25. 粒子の前記第 1 層中の前記粒子が $10\sim 300\mu\text{m}$ の平均直径を有する、請求項 18～24 のいずれか 1 項に記載の方法。

26. 前記流体が水性流体である、請求項 18～25 のいずれか 1 項に記載の方法。

27. 平均直径が $10\sim 300\mu\text{m}$ の、本質的に固体の充填材および接着剤からなる、多数の隣接する粒子を提供すること、

前記の多数の粒子に、その中では前記接着剤が実質的に可溶性であり、前記充填材が溶解性に乏しい、本質的に不活性な状態から前記接着剤を活性化する流体を、前記の多数の粒子をいっしょに接着して本質的に固体の単一の物品を規定するのに十分な量だけ適用すること、を含む方法。

28. 前記の多数の隣接する粒子が、前記流体において溶解性に乏しい第 1 繊維状成分を含んでなる、請求項 27 に記載の方法。

29. 前記流体が水性流体である、請求項 27 または 28 に記載の方法。

30. 各々が活性化可能な接着剤を有する粒子の第 1 フィルムの第 1 部分に、その第 1 部分内の粒子がいっしょに接着して、本質的に固体の単一の物品を形成する程度に前記接着剤を活性化するのに十分な量だけ、前記接着剤を活性化する水性流体を適用すること、

上記第 1 フィルム上に上記粒子の第 2 フィルムを形成すること、および

前記粒子の前記第 2 フィルムの第 1 部分に、前記第 2 フィルムの前記第 1 部分内の粒子がお互いに、および前記第 1 層の前記第 1 部分の少なくとも一部に接着して、前記第 1 フィルムの前記第 1 部分および前記第 2 フィルムの前記第 1 部分から本質的に固体の単一の物品を形成する程度に前記接着剤を活性化するのに十

分な量だけ、前記水性流体を適用すること、
を含む物品の形成方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | | |
|--|--|--|
| Int. onel Application No. PCT/US 97/15041 | | |
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 B29C67/00 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B29C | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | |
| | Relevant to claim No. | |
| X | US 5 490 962 A (LINDA G. CIMA ET AL) 13 February 1996 see the whole document | 1-22, 25, 44, 50-54, 59, 61, 63-72 |
| X | US 5 518 680 A (LINDA G. CIMA ET AL) 21 May 1996 see column 6, line 40 - column 14, line 15 --- -/-- | 1-22, 44, 50-54, 59, 61, 63, 64, 66-72 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. | | <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. |
| * Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report | |
| 30 December 1997 | 12/01/1998 | |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 6280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-8016 | Authorized officer Van Nieuwenhuijze, O | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 97/15041

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|---|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | US 5 387 380 A (MICHAEL CIMA ET AL) 7 February 1995 see column 12, line 11 - line 21 see column 13, line 53 - line 62 | 1,4,5,7, 21,41, 42,44, 50,54, 63,66, 70,71 |
| X | US 5 340 656 A (EMANUEL M. SACHS ET AL) 23 August 1994 see column 8, line 48 - line 58 | 1,63,64, 66 |
| X | US 5 204 055 A (EMANUEL M. SACHS ET AL) 20 April 1993 cited in the application see column 8, line 48 - line 58 | 1,63,64, 66 |
| A | WO 95 30503 A (DTM CORPORATION) 16 November 1995 see claims 1,12 | 21,70 |
| P,A | WO 97 26302 A (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 24 July 1997 see the whole document | 1,66 |
| A | US 5 127 037 A (DAVID K. BYNUM) 30 June 1992 see claim 1 | 1,66 |
| A | US 5 429 788 A (BRENDON F. RIBBLE ET AL) 4 July 1995 see column 4, line 7 - line 56 | 1,6-9,18 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 97/15041

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5490962 A | 13-02-96 | CA 2173318 A | 27-04-95 |
| | | EP 0724428 A | 07-08-96 |
| | | JP 9502999 T | 25-03-97 |
| | | WO 9511007 A | 27-04-95 |
| | | US 5518680 A | 21-05-96 |
| US 5518680 A | 21-05-96 | US 5490962 A | 13-02-96 |
| | | CA 2173318 A | 27-04-95 |
| | | EP 0724428 A | 07-08-96 |
| | | JP 9502999 T | 25-03-97 |
| US 5387380 A | 07-02-95 | WO 9511007 A | 27-04-95 |
| | | US 5204055 A | 20-04-93 |
| | | CA 2136748 A | 23-12-93 |
| | | EP 0644809 A | 29-03-95 |
| | | JP 7507508 T | 24-08-95 |
| | | WO 9325336 A | 23-12-93 |
| | | CA 2031562 A,C | 09-06-91 |
| | | DE 69025147 D | 14-03-96 |
| | | DE 69025147 T | 05-09-96 |
| | | EP 0431924 A | 12-06-91 |
| | | JP 6218712 A | 09-08-94 |
| | | US 5340656 A | 23-08-94 |
| US 5340656 A | 23-08-94 | US 5204055 A | 20-04-93 |
| | | CA 2031562 A,C | 09-06-91 |
| | | DE 69025147 D | 14-03-96 |
| | | DE 69025147 T | 05-09-96 |
| | | EP 0431924 A | 12-06-91 |
| | | JP 6218712 A | 09-08-94 |
| | | US 5387380 A | 07-02-95 |
| US 5204055 A | 20-04-93 | CA 2031562 A,C | 09-06-91 |
| | | DE 69025147 D | 14-03-96 |
| | | DE 69025147 T | 05-09-96 |
| | | EP 0431924 A | 12-06-91 |
| | | JP 6218712 A | 09-08-94 |
| | | US 5340656 A | 23-08-94 |
| | | US 5387380 A | 07-02-95 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/US 97/15041

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9530503 A | 16-11-95 | NONE | |
| WO 9726302 A | 24-07-97 | US 5660621 A | 26-08-97 |
| US 5127037 A | 30-06-92 | NONE | |
| US 5429788 A | 04-07-95 | AU 680719 B | 07-08-97 |
| | | AU 1509795 A | 05-10-95 |
| | | BR 9501200 A | 05-03-96 |
| | | CA 2127867 A | 29-09-95 |
| | | EP 0679446 A | 02-11-95 |
| | | FR 2717836 A | 29-09-95 |
| | | GB 2287967 A,B | 04-10-95 |
| | | JP 7289589 A | 07-11-95 |
| | | SG 28232 A | 01-04-96 |
| | | ZA 9501879 A | 11-12-95 |